



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O/P

Ni-Ga no soportado como catalizador para la hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica

J.M. Jiménez-Martín, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia-Vargas, L.J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. España, E-29071

*email: josemanueljimenez@uma.es, luijo@uma.es

1. Introducción

La reducción de la concentración de CO₂ en la atmósfera es urgente debido al continuo aumento excediendo las 410 ppm en enero de 2019 y su impacto negativo e incluso irreversible en el sistema climático. El abatimiento de CO₂ se puede conseguir a través de tres vías: control de las emisiones, captura y almacenamiento, y conversión química y utilización del CO₂. El CO₂ es identificado como un portador de energía y como fuente de carbono que es una alternativa para la obtención de productos e intermedios con cierto valor añadido. La hidrogenación de CO₂, asociado a la generación de H₂ renovable y sostenible, es una de las estrategias basada en un enfoque de almacenamiento potencial de energía y un ciclo sostenible basado en el carbono. Por otro lado, en el proceso de hidrogenación los catalizadores empleados son los soportados y con metales tradicionales (multimetálicos, hidrotalcitas y perovskitas) aunque actualmente se están evaluando nuevos catalizadores con estructuras y características particulares orientados a la hidrogenación de CO₂ en condiciones suaves. En esta contribución se presentan algunos resultados sobre la preparación y caracterización de un nuevo catalizador no soportado de base Ni modificado con Ga y el comportamiento en la hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica.

2. Experimental

El diseño conceptual del catalizador para la hidrogenación de CO₂ se ha inspirado en los catalizadores de conversión de gas de síntesis; de tal forma que se ha preparado un catalizador bimetálico Ni-Ga mediante coprecipitación a partir de una disolución mixta de nitrato de níquel y nitrato de galio, con una razón nominal de partida Ni/Ga=5/3 empleando LUDOX (sílice coloidal) como agente promotor de área superficial. El precipitado una vez secado, se calcinó en aire a 400 °C durante 4 horas y se caracterizó mediante, A_{BET}, ATG-TD, XPS y DRX durante la activación en condiciones reductoras. El estudio del comportamiento en la hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica se realizó en un reactor diferencial (PID), en régimen isoterma de lecho fijo y operando fuera del control difusional y análisis en línea mediante un CG-Agilent 7820A y espectrometría de masas (QMS-Pfeiffer 200). El catalizador fue activado *in situ* a distintas temperaturas (400-800 °C) en corriente de H₂, 20 ml·min⁻¹ al 5% v/v (balance He) y se evaluó la actividad en función de la temperatura de reacción (200-500°C), razón de alimentación H₂/CO₂ (0.5-4) y velocidad espacial (15.000-50.000 h⁻¹), estableciendo la extensión del proceso de hidrogenación y las regiones de operación.

3. Resultados y discusión

Tal y como se observa en los perfiles DRX de la **Figura 1**, para el material calcinado (400°C en aire) esencialmente mesoporoso y con área de 214 m²·g⁻¹, destacan las señales asociadas a la presencia de NiO y en menor extensión Ga₂O₃; especies que coexisten cuando el material es activado a la misma temperatura y en atmósfera de hidrógeno. A partir de los 650°C se observa, junto a una fracción menos detectable

pseudo-amorfa de Ga_2O_3 , la formación de la fase intermetálica mayoritaria Ni_3Ga de estructura cúbica de $3,58\text{\AA}$ y tamaño de cristal de 71\AA , que se mantiene aunque con cierta compresión de la estructura hasta los 900°C .

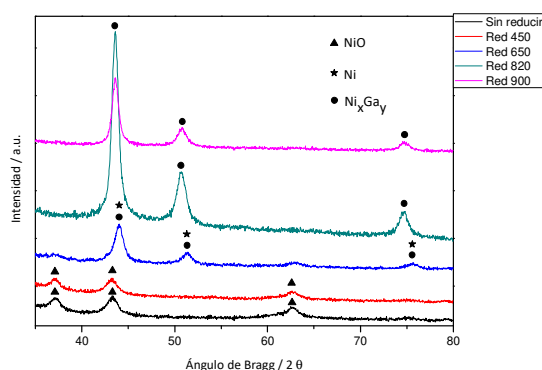


Figura 1. DRX de catalizador activado a diferentes temperaturas en atmósfera de H_2

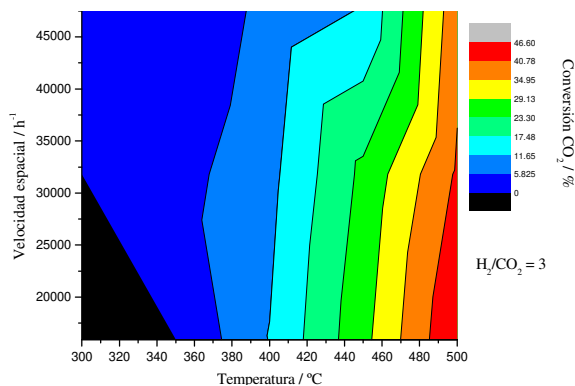


Figura 2. Superficie de respuesta de la conversión de CO_2 en función de la temperatura y la velocidad espacial operando con una razón de alimentación $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ para el catalizador NiGa activado a 600°C en hidrógeno.

Algunos resultados del comportamiento en la reducción de CO_2 se muestran en la **Figura 2**, en la que se presenta la superficie de respuesta de la capacidad hidrogenante de la fase Ni_3Ga , en función de la velocidad espacial y la temperatura en condiciones de alimentación $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, estequiométrica para la producción de metanol ($\text{CO}_2+3\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$). El catalizador presenta actividad a temperaturas de 350°C con tendencia casi lineal con la temperatura. A 500°C el valor de conversión de CO_2 registrado es del 40% y la selectividad prácticamente completa a CO es del 94%. La velocidad espacial tiene una menor influencia tanto en la conversión como en la razón de selectividad CO/CH_4 . El aumento en la razón de alimentación a $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, condiciones estequiométricas para metanación ($\text{CO}_2+4\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$) y el incremento en la temperatura de reacción, provocan el aumento en la selectividad a metano. En condiciones de alimentación $0,5\leq\text{H}_2/\text{CO}_2\leq 3$, el catalizador NiGa no soportado, a través de las especies intermetálicas Ni_3Ga ($+\text{Ga}_2\text{O}_3$) presentes en las condiciones de reacción, favorece la reducción del CO_2 a través de la formación de especies carbonilo estables en la superficie, con una selectividad dirigida a CO siendo la RWGS la reacción preferencial. Un enriquecimiento en $\text{Ga}^{1,2}$ a través de la formación de la fase Ni_5Ga_3 en equilibrio con Ni_3Ga , favorece la hidrogenación selectiva ($\text{CO}_2\rightarrow\text{CO}\rightarrow\text{OCH}_2\rightarrow\text{OCH}_3$) de las especies superficiales hacia la formación de CH_3OH a presión atmosférica. La ruta a través de la formación de especies formiato ($\text{CO}\rightarrow\text{HCOO}\rightarrow\text{CH}_4$) favorable hacia la formación de CH_4 es la preferente cuando se opera en exceso de H_2 y alta temperatura.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado una metodología para la preparación y la caracterización de un catalizador NiGa no soportado activo con la formación de una fase intermetálica Ni_3Ga estable que es activa para la hidrogenación del CO_2 y se ha establecido una superficie de respuesta para la reacción de reducción de CO_2 en función de los parámetros: temperatura y velocidad espacial. Se ha comprobado cómo una alta razón Ni/Ga de las especies intermetálicas generadas ($\text{Ni}/\text{Ga}=3$) modula la selectividad a CO por RWGS y para $\text{Ni}/\text{Ga}\approx 1,7$ esta fase presenta una mayor capacidad hidrogenante de las especies superficiales hacia la formación de MeOH .

Referencias

1. Sharafutdinov I, Fink C, Wallace H, Carvalho P De, Gardini D, Luca G, et al. J. Catal. 320 (2014) 77–88.
2. Stuetz F, Sharafutdinov I, Abild-Pedersen F, Elkjær CF, Hummelshøj JS, Dahl S, et al. Nat Chem. 6 (2014) 320-324